DIE CHEMISCHE ANALYSE

VON

GESCHÜTZBRONZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

ZU ROSTOCK

VON

L. BECKERS

DR. PHIL.

BERLIN 1871

BUCHDRUCKEREI VON A. W. SCHADE (L. SCHADE)

STALLSCHREIBERSTRASSE 47.

Einleitung.

In der Lage, die chemische Analyse von Geschützbronze für längere Zeit zum Gegenstand einer Dienstthätigkeit zu übernehmen, war ich veranlasst, mich über die Bestimmungsmethoden der die Legirung zusammensetzenden Metalle näher zu instruiren. Die kurze Spanne Zeit, welche mir hierfür zu Gebote stand, erlaubte mir leider nicht, diese Arbeit über Prüfung zahlreicher Methoden auszudehnen. Ich musste mich darauf beschränken, die am geeignetsten scheinenden Methoden auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Die Bronze, welche mir zur Analyse vorliegen wird, ist eine Legirung von Zinn und Kupfer, mit kleinen, zulässigen Mengen von Blei und Zink. Die Beobachtungen und Resultate dieser kleinen Arbeit erlaube ich mir mitzutheilen, mit dem äusserst bescheidenen Wunsche, ihr die Anerkennung als kleinsten Beitrag zu dem Material auf chemisch-analytischem Gebiete geneigtest zu gewähren.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0147

Bestimmung des Zinns.

Von den vielen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Zinns wählte ich für die Bestimmung desselben in der Bronze die mir am geeignetsten scheinende, die Abscheidung des Zinns als Zinnoxyd durch Oxydation mit Salpetersäure. Ein Stück Bronze von 2.045 Grm. wurde in einem Kochkölbchen mit 50 CCm. Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) übergossen, das Kölbchen mit einem Trichter bedeckt und mässig erwärmt. Die Oxydation verlief nach einiger Zeit sehr langsam, die weitere Einwirkung hörte bald ganz auf. Es hatte sich das ausgeschiedene Zinnoxyd so fest und dicht um das Stück Bronze gelegt, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf den noch unveränderten Kern nicht mehr möglich war. In der Meinung, dass vielleicht eine verdünntere Salpetersäure diesem Uebelstande vorbeugen würde, verdünnte ich die Salpetersäure bei einem zweiten Versuche mit der Hälfte ihres Volumens destillirtem Wasser. Auch hierbei trat dieselbe Erscheinung ein; die Anwendung von möglichst kleinen Stückchen Bronze ergab ebenfalls kein besseres Resultat. Ich musste schon zur Zerkleinerung der Bronze schreiten. Ich wählte für den nächsten Versuch Feilspäne, suchte aus denselben die von der Feile herrührenden Eisenspänchen mit einem Magneten aus und brachte von diesen Bronzespänen 2.0327 Grm. in ein Kochkölbchen und erwärmte mit 50 CCm. Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) mässig. Nach vollendeter Oxydation wurde die Lösung sammt dem Zinnoxyde in eine Porzellanschale transportirt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Es war sehr mühsam, das Zinnoxyd aus dem Kölbchen mittelst eines kalten Wasserstrahls zu bringen. Ich wandte deshalb beim nächsten Versuche ein geräumiges Becherglas an, welches ich mit einem Uhrglase so vorsichtig bedecken konnte, dass ich mich überzeugte, einen Verlust an Flüssigkeit durch die Gasentwicklung nicht befürchten zu dürfen. Aber auch dieser Wechsel verbesserte den eben erwähnten Uebelstand nur in sehr geringem Masse. Da die theoretische Deutung mich beim Ueberwinden dieses sehr unangenehmen Factums im Stiche liess, versuchte ich mein Heil im praktischen Suchen

und wählte das zunächst liegende Hülfsmittel — heisses Wasser. Ich hatte die freudige Ueberraschung, dass das Zinnoxyd dem heissen Wasser gegenüber nicht das geringste Widerstreben zeigte.

Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht war, erwärmte ich nach der Vorschrift des H. Rose die trockene Masse über der Gasflamme, bis dieselbe sich eben dunkel gefärbt hatte. Nach dem Erkalten übergoss ich mit einigen CCm. verdünnter Salpetersäure und suchte durch mässiges Erwärmen das entstandene Kupferoxyd und basische Kupfersalz wieder zu lösen. Ich machte hierbei und bei späteren Versuchen die Beobachtung, dass sich das Kupferoxyd, namentlich aber das basisch salpetersaure Kupferoxyd, nur äusserst schwierig wieder lösten; ich beschloss sogleich bei den nächsten Analysen festzustellen, ob und wie weit das Resultat der Zinnsbestimmung leiden würde, wenn diese nachträgliche stärkere Erhitzung unterlassen würde.

Nach eingetretener Lösung und dem Schwinden der grünlichen Farbe des Zinnoxyds wurde filtrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das vom Zinnoxyd abtropfende Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte. Das Filtriren der Kupferlösung von dem Zinnoxyd verlief nur in einzelnen Fällen schnell, in den meisten Fällen wurde es eine überaus langwierige Arbeit, dazu wurde, namentlich am Ende der Auswaschung, das Waschwasser trübe. Der Grund für die langsame Filtration liegt darin, dass sich das Zinnoxyd, welches sich zum kleineren Theil in sehr feiner Form ausscheidet, sehr dicht an das Filter legt. Man kann diesen Uebelstand nur dadurch heben, dass man die zu filtrirende Flüssigkeit absitzen lässt und zunächst dieselbe ohne den Niederschlag auf das Filter bringt. Das Durchlaufen des Niederschlags kann wesentlich dadurch verhindert werden, dass man mit möglichst wenig Wasser die Aussüssung zu erreichen sucht, in der Weise, dass der Filterrand stets wieder befeuchtet wird; und nur so lange wäscht, als bis die saure Reaktion des ablaufenden Waschwassers eben verschwindet.

Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun getrocknet, darauf vom Filter möglichst entfernt, das Filter für sich verbrannt, zu dessen Asche das Zinnoxyd hinzugefügt und kurze Zeit über voller Gasflamme geglüht. Nach dem Erkalten wurde das Zinnoxyd mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, auf dem Wasserbade wieder zur Trockne eingedampft und dann nochmals geglüht. Nach dem Erkalten des Tiegels im Exsiccator wurde gewogen.

Nach diesem letzteren Verfahren führte ich sechs Bestimmungen einer und derselben Bronze sehr sorgsam aus und erhielt folgende Resultate:

Analyse	1	ergab	9.89	%	Zinn
-	2	-	9.93	-	-
-	3	-	9.87	-	-
-	4	-	9.92	-	-
-	5	-	9.90	-	-
-	6	-	9.94	-	-

Ich schritt nun zunächst zur Prüfung des geglühten Zinnoxyds. Zu dem Ende mischte ich dasselbe im Tiegel mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen kohlensaurem Natron und Schwefelblumen und erhitzte im bedeckten Tiegel einige Zeit mässig. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heissem Wasser behandelt und die eingetretene Lösung vom Niederschlag getrennt. Es war hierbei in allen Fällen nur ein geringer schwarzer Rückstand geblieben, zum grössten Theile aus Schwefelkupfer bestehend. Derselbe wurde in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Kupfer wieder als Schwefelkupfer gefällt; auf einem Filterchen gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Darauf wurde das Filterchen mit dem Niederschlage verbrannt, der Rückstand mit einer Messerspitze voll Schwefelblumen gemischt und unter Wasserstoffgas geglüht und so das Halbschwefelkupfer zur Wägung gebracht. Nach Abzug der bekannten Filterasche ergab sich dann folgendes Resultat auf Kupferoxyd berechnet:

	Das Zinnoxyd der Analyse				
1	enthielt	=	0.03	%	Kupferoxyd
2	-	=	0.04	-	-
3	-	=	0.02	-	-
4	-	=	0.03	-	-
5	-	=	0.05	-	-
6	-	=	0.02	-	-

Ich will hier gleich bemerken, dass ich mir viele Mühe gegeben habe, das Mitfallen dieses Kupferoxyds mit dem Zinnoxyd, namentlich durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure, durch vielfache Aenderung in Anwendung concentrirterer und verdünnterer Salpetersäure zu verhindern, aber zu der Ueberzeugung gekommen bin, dass die Beseitigung dieses Uebelstandes nicht möglich ist. Zur Entfernung und Bestimmung der obigen kleinen Menge Kupferoxyd, für welche das Schmelzen mit Schwefelnatrium eine relativ mühesame Operation ist, kann ich die Erleichterung empfehlen, das geglühte Zinnoxyd zu diesem Zwecke mit Salpetersäure zu digeriren. Ich habe das Kupferoxyd dadurch vollständig und leicht ausziehen können.

In weiterer Arbeit verfolgte ich nunmehr die Absicht, diese Methode der Zinnbestimmung, über deren Zuverlässigkeit ich wohl überzeugt sein durfte, möglichst abzukürzen. Zu dem Ende suchte ich bei

vollständigem Unterlassen des zeitraubenden Eindampfens nach einem Resultat.

Von derselben Bronze, deren Zinngehalt oben angegeben ist, wurden sechs Analysen in folgender Weise ausgeführt:

Je genau gewogene Mengen von Bronzefeilspänen von circa 2 Grm. Gewicht wurden in einem Becherglase mit 50 CCm. Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) erwärmt, nach Lösung der Bronze dieselbe einige Minuten gekocht, darauf einige Stunden der Ruhe überlassen und nun filtrirt, das Zinnoxyd ausgewaschen und mit eben angeführten sorgsam beachteten Cautelen zur Wägung gebracht. Ich erhielt folgendes Resultat:

Analyse 1 ergab = 9.31 % Zinn
2 - = 9.48 - -
3 - = 9.62 - -
4 - = 9.55 - -
5 - = 9.38 - -
6 - = 9.57 - -

Das Zinnoxyd war hiernach weder vollständig noch gleichmässig ausgeschieden. Eine Wiederholung dieses Verfahrens ergab leider ein ähnlich schlechtes Resultat. Die Filtrate der obigen sechs Bestimmungen dampfte ich zur Trockne, verfuhr genau wie oben zur Bestimmung des Zinns und erhielt noch folgende Mengen von Zinnoxyd, welche demnach in Lösung geblieben waren. Das Filtrat der

Analyse 1 = 0.62 % Zinn
2 = 0.50 - -
3 = 0.29 - -
4 = 0.43 - -
5 = 0.57 - -
6 = 0.41 - -

Die Ursache des Mehrs von Zinnoxyd in diesen doppelten Analysen erkannte ich bei Untersuchung des Zinnoxyds in dem Umstande, dass das Zinnoxyd in beiden Fällen kleine Mengen von Kupferoxyd zurückgehalten hatte.

Nach diesem ungünstigen Resultate musste ich meine Ansprüche auf Vereinfachung mässigen. Die Arbeit wurde nun zunächst dadurch langwieriger, als bei der Transportation der Kupferlösung mit dem Zinnoxyd in einer Porzellanschale, das Volumen der Lösung sich durch das anzuwendende Wasser beträchtlich vermehrte. Ich versuchte deshalb die Oxydation der Bronze in einer Porzellanschale selbst vorzunehmen. Die Porzellanschale wurde mit einem lang- und enghalsigen Trichter so bedeckt, dass der äussere Rand des Trichters einige Centimeter unter dem Rande der Porzellanschale diese auf ihrer innern Fläche möglichst gut berührte. Doch musste ich die Beobachtung

machen, dass bei irgend stürmischer Gasentweichung kleinere Theilchen der Flüssigkeit verloren gehen konnten. Ich liess deshalb die Oxydation in der Kälte vor sich gehen und kann diese Weise sehr empfehlen. Mit dieser Aenderung verband ich die Unterlassung des stärkeren Erwärmens nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockne. War die Masse auf dem Wasserbade vollständig eingetrocknet, dann wurde sie mit einigen CCm. Selpetersäure angefeuchtet, kurze Zeit damit erwärmt, darauf Wasser hinzugefügt und die Lösung zum Absitzen der Ruhe überlassen. Nach diesem Verfahren wurden wiederum sechs Zinnbestimmungen derselben Bronze von oben ausgeführt. Sie ergaben den Zinngehalt zu:

Analyse 1 = 9.82 % Zinn
2 = 9.85 - -
3 = 9.79 - -
4 = 9.88 - -
5 = 9.80 - -
6 = 9.86 - -

Für meine Zwecke und auch gewiss für sonstige in praktisch analytischer Beziehung darf ich mich nach diesem Resultate der Hoffnung hingeben, dass durch die wesentliche Vereinfachung in der Arbeit, das Resultat der Zinnbestimmung ein befriedigendes zu nennen war. Ich hatte hiernach nun noch die Absicht, eine zulässige Verein fachung bei der Vorbereitung des Zinnoxyds zur Wägung zu untersuchen. Das trockne Zinnoxyd ist überaus hart und spröde, so dass beim Abbringen desselben vom Filter unvermuthet ein Stückchen wegspringt. Auch das Eindampfen des einmal geglühten Zinnoxyds mit Salpetersäure und nochmalige Glühen ist zeitraubend. Um mir in dieser Hinsicht Gewissheit zu verschaffen, führte ich noch drei Analysen der obigen Bronze aus. Der getrocknete Niederschlag wurde auf dem Filter gelassen, dasselbe aufrecht in den vorher gewogenen Tiegel gestellt, an seinem oberen Rande angezündet und bis zum Ausbrennen sich selbst überlassen. Das Kohleskelet zieht sich hierbei, wie ich das in allen ferneren Fällen beobachtet habe, nach Innen zusammen, man hat deshalb keinen Verlust zu befürchten. Nach dem Abbrennen liess ich die Gasflamme zunächst auf den Rest des Filters wirken, welcher sich noch über dem Tiegelrande befand und äscherte darauf auch den Tiegelinhalt ein. Nach dem Erkalten des Tiegels im Exsiccator wurde gewogen. Das Gewicht des Tiegels mit Inhalt betrug bei

1 = 6.6240 Grm.
2 = 6.7324 -
3 = 7.0983 -

Die drei Niederschläge wurden sodann mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und nach nochmaligem Glühen wieder gewogen; das Gewicht betrug bei

1 = 6.6238 Grm.
2 = 6.7327 -
3 = 7.0985 -

Es war demnach bei dem Verbrennen und Einäschern des Filters auf diese Weise keine Reduktion des Zinnoxyds eingetreten. Nach der Berechnung fiel der Zinngehalt der Bronze folgendermassen aus:

Analyse 1 ergab 9.86 % Zinn
2 - 9.83 - -
3 - 9.87 - -

Ich erlaube mir nun die Methode der Zinnbestimmung, welche ich in praktischer Beziehung sehr empfehlen kann, im Zusammenhange kurz zu schildern.

Circa 2 Grm. Bronzefeilspäne bringe ich in eine Porzellanschale, übergiesse dieselben mit 50 CCm. Salpetersäure (1.2 sp. Gew.), bedecke mit einem Trichter, wie oben näher angegeben und lasse über Nacht die Oxydation vor sich gehen. Am andern Morgen wird die Schale auf ein thätiges Wasserbad gesetzt, der Trichter durch Einspritzen von Wasser in seine Halsöffnung abgespült, abgenommen und der Inhalt der Schale zur Trockne gebracht. Die trockne Masse übergiesse ich gleich auf dem Wasserbade mit 10 CCm. Salpetersäure, rühre nach kurzem Einwirken mit einem Glasstabe um, verdünne darauf mit destillirtem Wasser bis zu 250 CCm., lasse noch einige Minuten auf dem Wasserbade, darauf absitzen, und filtrire nach einiger Zeit mit der Vorsicht, das Zinnoxyd möglichst bis zuletzt in der Schale zu lassen. Darauf wird auch dieses mit einem heissen Wasserstrahle auf das Filter gebracht, und mit möglich wenig heissem Wasser, bis zu eben eingetretener neutraler Reaktion des ablaufenden Waschwassers, ausgewaschen. Das im Luftbade getrocknete Filter wird aufrecht in den vorher gewogenen Tiegel gestellt, an seinem oberen Rande angezündet und nach ruhigem Abbrennen weiter eingeäschert. Nach zehn Minuten langem weiteren Glühen wird der Tiegel im Exsiccator erkalten gelassen und darauf mit Inhalt gewogen.

Nach diesem Verfahren habe ich zahlreiche Zinnbestimmungen ausgeführt. Die Freude, welche mir die Uebereinstimmung der Resultate einer und derselben Bronze gemacht hat, verleitet mich, von diesen Zinnbestimmungen einige anzugeben. Eisen habe ich in dem geglühten Zinnoxyd nie nachweisen können. Auch war die Bronze, welche mir zu diesen und späteren Versuchen zur Verfügung stand, bis auf Spuren frei von Eisen. Ich habe ferner in dem, auf die an-

gegebene Weise abgeschiedenen Zinnoxyd nie Blei nachweisen können, obgleich alle Bronzen bleihaltig waren.

	Analyse 1.		Analyse 2.	
Bronze 1.	9.09 %	—	9.06 %	Zinn.
2.	9.69 -	—	9.72 -	-
3.	9.90 -	—	9.87 -	-
4.	9.79 -	—	9.76 -	-
5.	9.65 -	—	9.60 -	-
6.	9.23 -	—	9.27 -	-
7.	9.47 -	—	9.49 -	-
8.	9.64 -	—	9.59 -	-

Bestimmung des Blei's.

Der Methode, welche das Blei als schwefelsaures Bleioxyd abscheidet, wusste ich keine bessere und zugleich bequemer und schneller auszuführende zu substituiren. Ueber die Zuverlässigkeit dieser Methode habe ich mich durch frühere Versuche vollständig überzeugt. Nur die Eindampfung mit Schwefelsäure, welche in allen Fällen nur den Zweck haben kann, das etwa mitgefallene Chlorblei zu zersetzen, hielt ich in diesem Falle, da bei Abwesenheit von jeglicher Chlorverbindung (die Salpetersäure war frei von Chlorwasserstoffsäure) sich kein Chlorblei bilden konnte, für unnöthig und glaubte durch Zusatz von Alkohol die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds so weit vermehren zu können, dass dasselbe auch aus einer grösseren Menge von Flüssigkeit vollständig abgeschieden würde. Diese Meinung hat durch ganz vorzügliche Resultate ihre volle Bestätigung erhalten. Nur bei einem ganz übermässigen Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd hat man das Mitfallen von Kupfersalz zu befürchten.

Zu den Bleibestimmungen wurden die Filtrate der ersten sechs Zinnbestimmungen verwandt.

In drei derselben wurde die Bleibestimmung folgendermassen ausgeführt. Es wurden den Filtraten je 10 CCm. verd. Schwefelsäure (1 Th. destill. Schwefelsäure und 5 Th. destill. Wasser) zugesetzt und die Flüssigkeiten dann soweit eingedampft, bis das Entweichen von

Schwefelsäuredampf bemerkt werden konnte; darauf wurde der Rückstand mit destillirtem Wasser mässig verdünnt und von der Lösung abfiltrirt. Das Auswaschen des Niederschlags geschah zuerst mit Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt waren, dann mit Alkohol, bis die ablaufenden Tropfen nicht mehr sauer reagirten. Das im Luftbade getrocknete schwefelsaure Bleioxyd wurde vom Filter möglichst heruntergebracht, dieses für sich eingeäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Salpeter- und Schwefelsäure wiederum zur Trockne gebracht, zu diesem Rückstande das übrige schwefelsaure Bleioxyd hinzugefügt, der Inhalt des Tiegels mässig geglüht und so zur Wägung gebracht.

Das Resultat ergab nach der Berechnung für

Analyse 1 = 0.65 % Blei
2 = 0.63 - -
3 = 0.66 - -

Zu den drei anderen Filtraten der ersten sechs Zinnbestimmungen; welche nebenbei ein Volumen von je circa 200 CCm. ausmachten, wurde die Hälfte des Volumens der Flüssigkeit Alkohol (0.831 spec. Gew.) zugesetzt, darauf 5 CCm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Nach gutem Umrühren blieb die Flüssigkeit zwölf Stunden lang der Ruhe überlassen. Nachdem dann ein Theil der klaren Flüssigkeit abgegossen war und durch weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu demselben keine Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd mehr eintrat, wurde filtrirt und das wie oben ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd nach dem oben angegebenen Verfahren zur Wägung gebracht.

Die Berechnung ergab für:

Analyse 4 = 0.63 % Blei
5 = 0.60 - -
6 = 0.64 - -

Dieses Resultat erlaubt die Annahme der Zuverlässigkeit der so veränderten Methode.

Von den vielen Bleibestimmungen, welche ich ausführte, will ich einige Resultate anführen, da sie vielleicht durch die Bemerkung Interesse gewinnen, als sie den Bleigehalt guter Geschützbronze angeben. So fand ich:

1 = 0.45 % Blei
2 = 0.37 - -
3 = 0.75 - -
4 = 0.67 - -
5 = 0.61 - -
6 = 0.34 - -

Bestimmung des Kupfers.

Die Bestimmung des Kupfers durch Fällen mit Schwefelwasserstoffgas, die Ueberführung des Schwefelkupfers durch Glühen mit Schwefel unter Wasserstoffgas in Halbschwefelkupfer habe ich so häufig Gelegenheit gehabt auszuführen, dass ich über die Zuverlässigkeit dieser Methode genügend sicher war. Nur suchte ich mir hierorts die Frage zu beantworten, ob und wie weit es möglich wäre, Kupfer und Zink in saurer Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoffgas von einander zu trennen. Dazu war bei der oft sehr geringen Menge Zink, welche in Geschützbronze vorkommt, und nach den Erfahrungen von früheren Arbeitern, wie Rivot, Bouquet und der sehr complicirten Methode, welche Fresenius durch Grundmann angeben lässt, ein schlechtes Resultat bei der Geschützbronze erst recht zu erwarten.

Zu dem Ende stellte ich eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd dar, in welcher möglichst genau 99 Theile Kupfer und 1 Theil Zink enthalten waren. Die Salze waren vor der Wägung bei 100 ° C. getrocknet. Von dieser Lösung in destillirtem Wasser brachte ich je 100 CCm., welche ungefähr 1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd mit dem zugehörigen schwefelsaurem Zinkoxyd enthielten, zur Ausfällung mit Schwefelwasserstoffgas; und zwar setzte ich vorher zu den

1) ersten 100 CCm. — 5 CCm. Salzsäure (24 %).
2) zweiten - - — 10 - - -
3) dritten - - — 15 - - -
4) vierten - - — 20 - - -

In allen vier Fällen wurde das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser sorgsam ausgewaschen, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft und qualitativ auf Zink untersucht.

In den Filtraten von 1 und 2 liess sich die Anwesenheit von Zink durch die sorgsamst angewendeten Reaktionsmittel nicht nachweisen.

In den Filtraten von 3 und 4 war das Zink auf's Deutlichste zu erkennen.

Hierauf löste ich das Schwefelkupfer der vier Versuche einzeln in Königswasser unter Erwärmen auf, erwärmte weiter, bis das Entweichen von rothen Dämpfen aufgehört hatte, verdünnte die Lösung mit dem gleichen Volum destillirten Wassers und fällte jede einzelne so vorbereitete Lösung wiederum mit Schwefelwasserstoffgas aus,

wusch das abfiltrirte Schwefelkupfer aus und suchte in diesen Filtraten auf Zink.

In den Filtraten vom 1. und 2. Schwefelkupfer war die Anwesenheit von Zink nun deutlich zu erkennen, in denen vom 3. und 4. Schwefelkupfer war kein Zink nachzuweisen.

Hierauf schritt ich zu einem quantitativen Versuch.

100 CCm. obiger Originallösung von Kupfer- und Zinkvitriol, welche nach der Berechnung genau auf 98.98 % Kupfer und 1.02 % Zink enthalten mussten, wurden mit 15 CCm. (24 %) Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das Filtrat von dem erhaltenen, gut ausgewaschenen Schwefelkupfer wurde mit Ammoniak, bis zum Vorwalten dieses versetzt, zum Kochen erhitzt, der kochenden Flüssigkeit einige CCm. Schwefelammoniumlösung zugesetzt und noch 10 Minuten lang gekocht; darauf wurde heiss filtrirt. Der Niederschlag auf dem Filter wurde in Rücksicht auf das leichte Durchlaufen von Schwefelzink durch's Filter, mit einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Ammon in Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonflüssigkeit zugesetzt waren, ausgewaschen, nach genügendem Waschen im Luftbade getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag vom Filter möglichst abgenommen, das Filter für sich eingeäschert, der Asche desselben das, mit einer Messerspitze voll Schwefelblumen gemischte Schwefelzink zugefügt und das Ganze unter Wasserstoffgas geglüht.

Zwei auf diese Weise ausgeführte Analysen liessen

1. 0.9897 % Zink
2. 0.9936 - -

wiederfinden.

Vertrauend auf dieses Resultat glaubte ich bei Bestimmung des Zinks in Geschützbronze jedenfalls sicher zu gehen, wenn ich die mit Schwefelwasserstoffgas auszufällende Flüssigkeit mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an (24 %) Salzsäure ansäuerte.

Nach diesen Vorarbeiten glaubte ich mich genügend sicher, um vollständige Bronzeanalysen ausführen zu können; auch wollte ich durch vergleichende Resultate die Sicherheit meiner Arbeit prüfen und bestätigen.

Ich will das Verfahren, welches ich bei Ausführung zahlreicher Bronzeanalysen befolgte, obgleich es schon durch die Angaben der Bestimmungsmethoden der einzelnen Metalle zur Combination genügend angedeutet ist, hier kurz angeben.

Ein Bronzestück von einigen hundert Grms. wurde, nachdem es aussen von zufälligen Verunreinigungen gereinigt war, möglichst ganz gefeilt. Von den Feilspänen wurde das Bronzepulver durch ein feines Siebchen getrennt, jene dann mit einem Magneten ausgesucht. Die

auf diese Weise von den, von der Stahlfeile herrührenden Eisenspänchen befreiten Bronzespäne wurden sodann gut gemischt und von denselben circa 2 Grm. zur Analyse genau ausgewogen. Die gewogenen Bronzespäne wurden in eine Porzellanschale gebracht und in derselben mit 50 CCm. reiner Salpetersäure (von 1.2 sp. Gew.) überschüttet. Die Schale wurde mit einem Trichter in der Weise, wie es oben näher angegeben wurde, bedeckt und blieb über Nacht stehen. Am andern Tage wurde zur Trockne gedampft und die Zinnbestimmung genau so ausgeführt, wie ich sie oben angegeben habe; ebenso in dem resultirenden Filtrate die Bleiabscheidung. Das Filtrat der Bleibestimmung, welches mit dem Waschwasser meistens ein Volumen von bis 300 CCm. einnahm, wurde mit destillirtem Wasser auf 350 CCm. gebracht, mit 60 CCm. (24 %) Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das abfiltrirte und mit schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ausgewaschene Schwefelkupfer wurde nach dem Trocknen vom Filter möglichst abgenommen, das Filter für sich eingeäschert, und nachdem der Asche das übrige Schwefelkupfer zugefügt war, das Ganze mit Schwefelblumen gemischt und unter Wasserstoffgas geglüht; — nach dem Erkalten unter Wasserstoffgas blieb der Tiegel kurze Zeit im Exsiccator und wurde dann mit dem Halbschwefelkupfer gewogen. Das Halbschwefelkupfer wurde dann unter denselben Verhältnissen nochmals geglüht und abermals gewogen, bis das Gewicht constant wurde; bei vorsichtiger Arbeit ist das Gewicht meistens schon nach dem ersten Glühen constant.

Das Filtrat von der Kupferbestimmung wurde auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft, mit Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten dieses versetzt, darauf mit 15 bis 20 CCm. Essigsäure (28 %) angesäuert und aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Zink, als Schwefelzink gefällt. Das Schwefelzink wurde wie das Schwefelkupfer durch Mischen mit Schwefelblumen und Glühen unter Wasserstoffgas zur Wägung gebracht. Die Menge des Eisens, welche sich bei Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrate vom Schwefelzink zu erkennen gab, war in allen Fällen so gering, dass sie als „Spuren“ notirt werden musste.

Meine Arbeit wurde durch das Resultat der besten Uebereinstimmung der einzelnen zusammengehörigen Analysen belohnt.

Wenn ich von diesen Bronzeanalysen einige Resultate anführe, so geschieht es nur, weil ich der Angabe vielleicht durch die Bemerkung ein kleines Interesse verschaffen kann, dass die Bronzeproben von neuen preussischen Kanonen genommen wurden.

1. Zinn = 9.46 %.
Kupfer = 89.44 -
Blei = 0.56 -
Zink = 0.25 -
Eisen = Spuren.
Summa 99.91.

2. Zinn = 9.87 %.
Kupfer = 89.23 -
Zink = 0.56 -
Blei = 0.35 -
Eisen = Spuren
Summa 100.01.

3. Zinn = 9.98 %.
Kupfer = 89.60 -
Blei = Spuren
Zink = 0.37 -
Eisen = 0.00 -
Summa 99.95.